

Нефть и газ**РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТРУКТУРИРОВАННЫХ
НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ**

Г.И. КЕЛБАЛИЕВ*, С.Р. РАСУЛОВ**, Г.Р. МУСТАФАЕВА**, В.И. КЕРИМЛИ*

Анализируется структура неньютоновских нефтей, содержащих различные дисперсные частицы (асфальтены, твердые частицы, капли и пузыри) и их связь с реологическими свойствами. Предложены реологические модели, описывающие течение неньютоновских нефтей, и дается сравнение их с экспериментальными данными.

Ключевые слова: *неньютоновская нефть, реология, асфальтены, дисперсная система, напряжение сдвига.*

Введение. Состояние нефтяных дисперсных систем характеризуются агрегативной и седиментационной неустойчивостью, сопровождающейся образованием коагуляционных структур, агрегатов частиц, кластера агрегатов и, в конечном итоге, каркаса. Коагуляционные структуры образуются за счет межмолекулярных связей между частицами, причем, если между частицами остаются жидкие прослойки, то толщина этой прослойки существенно влияет на прочность коагуляционной структуры. Агрегативно-неустойчивые нефтяные системы характеризуются непостоянством состояния среды, обусловленной непрерывным структурообразованием и изменением физических свойств частиц, т.е. изменением объема и размера частиц асфальтенов в результате их взаимодействия, столкновения, коагуляции и дробления при определенной их концентрации в замкнутом объеме. Связь между структурой и вязкостью нефтяных дисперсных систем, а также особенности их неньютоновского течения объясняются изменением структуры в результате возникновения и разрушения агрегатов частиц асфальтенов. Нефтяные структурированные системы, содержащие кристаллы высокомолекулярного парафина, смол и частиц асфальтенов и при весьма малых скоростях ламинарного течения при отсутствии течения образуют цепочку или, в предельном случае, сплошную сетку (каркас) между собой и структурой пористой среды. Последовательная коагуляция или агломерация отдельных наночастиц асфальтенов в наноагрегаты и в кластеры наноагрегатов в итоге образуют вязкоупругий каркас, придающий нефтям определенные реологические свойства [1–4]. На рис.1 приведено образование каркаса из частиц асфаль-

* Институт катализа и неорганической химии НАНА

** Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности

тенов, содержащихся в нефти. Нефтяные дисперсные системы характеризуются тиксотропными свойствами [5–8], когда с уменьшением напряжения или давления происходит обратный процесс, т.е. дисперсная система за счет агрегирования частиц структурируется с образованием наноагрегатов и каркаса. С ростом напряжения происходит разрушение каркаса структуры, кластеров наноагрегатов и самих агрегатов, и структурированная дисперсная система переходит в обычную жидкость с дисперсными включениями. Образование агрегатов и каркаса существенно влияет на реологические свойства и течение неньютоновской нефти.

Целью данного исследования является установление связи между структурой и реологическими свойствами неньютоновских нефтей.

Структурообразование и реологические свойства неньютоновских нефтей. Течение и вязкость неньютоновских нефтей зависят от внешнего воздействия (напряжения сдвига), причем приобретают способность к течению только после разрушения этой структуры при $\tau \gg \tau_0$ (где τ_0 – предел текучести), причем малые внешние напряжения производят упругую деформацию сетки или каркаса. Эти структуры распадаются на отдельные частицы в результате дробления агрегатов под действием сдвигового течения, причем равновесие смещается в сторону образования отдельных частиц по мере увеличения скорости сдвига. Аномальные нефти по своим свойствам отличаются от обычных нефтей, и их описание подчиняется законам течения неньютоновских жидкостей.

Характерные кривые течения структурированной нефти приведены на рис. 2. Кривая течения имеет два асимптотических состояния: ньютоновскую прямолинейную зависимость при $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ (где $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига) и зависимость, описываемую уравнением Бингама при $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$, в связи с чем появляются предельные значения вязкости η_0 и η_∞ . Следует отметить, что напряжение (τ) и скорость сдвига в концентрированных нефтяных системах зависят от объемной доли частиц при их содержании более 0,4. На рисунке 2, где приведена зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига, прямая I соответствует поведению ньютоновской жидкости, а кривая II отвечает течению структурированной (неньютоновской) нефти. На этой кривой II участок OA соответствует малым скоростям течения (явление ползучести), при которых системе наносятся незначительные повреждения, так как разрушения, связанные с течением, успевают тиксотропно восстанавливаться, т.е. течение системы происходит без разрушения ее структуры.

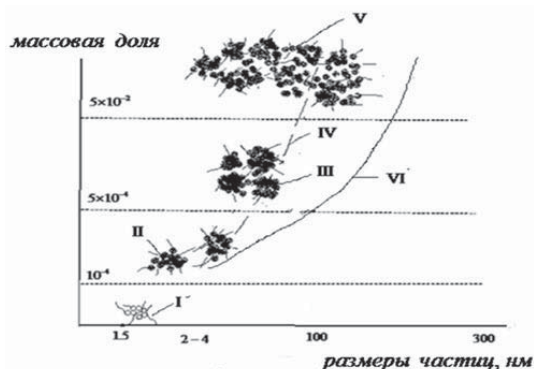


Рис. 1. Агрегация частиц асфальтенов в нефтях: I – отдельные молекулы и частицы; II – наноагрегаты; III – кластеры наноагрегатов; IV – неустойчивая суспензия; V – вязкоупругий каркас; VI – устойчивая эмульсия с участием толуола.

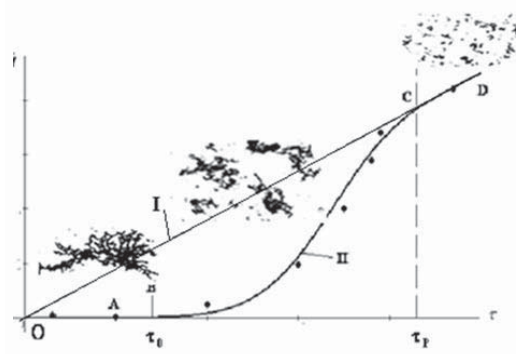


Рис. 2. Характерная кривая течения структурированной нефти

Явление ползучего течения нефти протекает при максимальной вязкости системы η_{∞} . Далее, с ростом напряжения τ , начинается постепенное разрушение временных контактов между элементами структуры и образование других. В результате возникает динамическое равновесие, скорость деформации (течения) резко возрастает и для многих пластичных систем реологическая кривая выходит на участок кривой *BC-II*, соответствующий пластической вязкости (η^*) системы. Экстраполяция кривой *BC* на ось $0-\tau$ дает значение τ_p , которое количественно характеризует сдвиговую прочность структуры и является предельным динамическим напряжением сдвига, соответствующее предельному напряжению разрушения структуры. Участок пластического течения *BC* описывается уравнением Шведова – Бингама

$$\tau = \tau_0 + \eta^* \dot{\gamma}, \quad (1)$$

Таким образом, структурирование нефтяных дисперсных систем можно разбить на следующие этапы: а) первое состояние характеризуется условием $0 < \tau < \tau_0$ (τ – напряжение сдвига, τ_0 – предел текучести). В этом состоянии течение отсутствует, и внешнее воздействие не может нарушить прочность системы. Общее уравнение, с помощью которого описывается реологическая кривая для неньютоновских жидкостей:

$$\tau = \tau_0 + \eta_p \left(\frac{dV}{dy} \right)^n = \tau_0 + \eta_p \dot{\gamma}^n \quad (2)$$

Здесь τ_0 – предел текучести, η_p – эффективная вязкость, $\dot{\gamma} = dV/dy$ – градиент скорости, n – показатель степени. В частности, уравнение (1) описывает течение бингамовских жидкостей и часто используется при аппроксимации небольшого участка кривой течения при высоких скоростях сдвига; б) при дальнейшем увеличении напряжения, когда $\tau > \tau_0$, система начинает разрушаться и течь. Скорость перемещения в этом случае незначительна, связи между частицами после их разрушения успевают вновь восстановиться. Структура не разрушается, наблюдается лишь перемещение частиц относительно друг друга. Подобное перемещение называют ползучестью или ползучим течением. Вязкость системы в условиях ползучести будет наибольшая, практически она будет соответствовать вязкости неразрушенной структуры; в) третье состояние дисперсной системы характеризуется процессом разрушения структуры при напряжении, равном пределу прочности $\tau = \tau_y$. Необратимое разрушение структуры начинается на границе второго и третьего состояний, а на границе третьего и четвертого оно заканчивается. В этом состоянии дисперсной системы связи между частицами не восстанавливаются, вязкость снижается, а скорость движения системы увеличивается; в четвертом состоянии структура разрушена полностью (или образуются отдельные агрегаты частиц, ориентированные в потоке). Вязкость в этом состоянии становится постоянной, а ее значение – минимальным (η_{min}). Скорость движения дисперсной системы с разрушенной структурой увеличивается пропорционально внешнему воздействию τ . Для агрегативно устойчивых дисперсных систем координаты и импульсы частиц независимы, т. е. положение, направление и скорость движения каждой частицы не зависят от положения и скорости других частиц. Такое состояние в основном характеризует разбавленные дисперс-

ные системы, где отсутствует вероятность взаимодействия частиц, их столкновения и их коагуляция. Расстояние между частицами, соответствующее отсутствию их столкновения и зависящее от концентрации частиц в объеме, можно определить приблизительно по формуле: $l \approx 80a\sqrt[3]{\rho_d/C_m}$, где ρ_d – плотность частиц, C_m – массовая концентрация частиц. Как следует из этой формулы, по мере увеличения концентрации частиц в замкнутом объеме расстояние между частицами уменьшается и вероятность их столкновения растет, что приводит к образованию коагуляционных структур. Дальнейшее образование агрегатов, кластеров агрегатов и каркаса ведет к образованию сплошной рыхлой сетки из взаимосвязанных частиц, что существенно увеличивает вязкость системы, сопровождающейся уменьшением ее подвижности и скорости течения. Разрушение связей между частицами и разрушение структуры могут быть вызваны механическими внешними воздействиями, например увеличением скорости сдвига за счет роста градиента скорости или давления.

Под действием гидродинамических сил происходит растяжение всех связей в агрегате до критической величины, после чего агрегат распадается на агрегаты меньшего размера, а дальнейшее увеличение силы приводит к полному их разрушению. В состоянии покоя разрушенные связи, а с ними и структурное состояние системы полностью могут восстанавливаться, что характеризуется тиксотропными свойствами системы. Следует отметить, что изменение температуры в некоторых случаях также может повлиять на тиксотропные свойства системы. В частности, это относится к появлению физических явлений (плавление, испарение), при которых фазовое состояние частицы меняется. В нефти это относится, прежде всего, к парафиновым частицам, которые могут при большой температуре плавиться, меняя свое фазовое состояние, приводящее к разрушению определенных структур. При снижении температуры появляются кристаллизационные процессы с образованием твердых частиц парафинов, способных создать определенные структуры.

Аналогичные процессы происходят в нефти, содержащей частицы асфальтенов, если в них присутствуют ароматические углеводороды (толуол, бензол), которые, растворяя асфальтены, содержащиеся в нефти, разрушают коагуляционные структуры и агрегаты (рис.1). Существенное влияние на взаимодействие частиц оказывает турбулентность течения дисперсной системы, увеличивающая частоту столкновения по сравнению с ламинарным течением в несколько раз. Однако наличие турбулентности способствует не только созданию коагуляционных структур, но и разрушению образованных агрегатов и каркаса при нарушении равновесия между явлениями коагуляции и дробления. Благодаря турбулентности течения агрегаты и кластеры деформируются, подвергаются сжатию, растяжению и разрыву связей между частицами, что и приводит к их разрушению при больших значениях турбулентных пульсаций. Размеры частиц также влияют на частоту их столкновения и, соответственно, на создание коагуляционных структур.

В некоторых случаях столкновение капель воды и пузырей газа, содержащихся в нефти, способствует их слиянию, укрупнению и нарушению агрегативной и седиментационной (кинетической) устойчивости среды, результатом чего является качественное изменение структуры дисперсной среды.

Возможности образования коагуляционных структур при столкновении твердых частиц связаны также со многими другими факторами: адгезией и когезией, свойствами поверхности частиц, склонностью их к прилипанию, их размерами и формой и т.д. Если сухие

частицы слипаются, образуя структуру, то такое состояние возможно для каждого размера частиц до определенной критической скорости потока, после чего происходит их разрушение. Крупнодисперсные твердые частицы в большинстве случаев не образуют коагуляционных структур и при больших концентрациях образуют лишь плотную упаковку неупорядоченной структуры, характеризующейся минимальной пористостью и достаточно большой сдвиговой или объемной вязкостью. В некоторой степени этот факт объясняется наличием упругих столкновений при их взаимодействии. При наличии на поверхности частиц жидкой прослойки какого-либо вещества, увеличивающей адгезионные свойства поверхности, возможны образования агрегатов частиц, характеризующихся рыхлой структурой. Такие физические явления, как спекание при высоких температурах, кристаллизация из жидкой фазы частиц парафинов, создают возможности образования агрегатов достаточно высокой прочности и твердости, а физические процессы плавления и растворение частиц способны разрушить структуру любых агрегатов и каркаса. Образование коагуляционных структур и агрегатов придает дисперсным системам характер неньютоновских жидкостей с присущими им реологическими свойствами.

Реологические свойства тяжелых нефтей. Тяжелые нефти характеризуются большим содержанием асфальтосмолистых веществ (до 20%), в связи с чем образование агрегатов и каркаса для них является весьма характерным состоянием. Для структурированных нефтяных систем закон фильтрации Дарси отклоняется от классической формы и может быть записан в нелинейной форме [6, 9]:

$$V = -\frac{k}{\eta^*} \left(1 - \frac{\tau_0}{\tau}\right) \frac{\partial P}{\partial x} \quad (3)$$

При $\tau \gg \tau_0$ это выражение переходит в обычное уравнение Дарси для неструктурированной нефти. Анализ экспериментальных данных [4] по фильтрации неньютоновских нефтей по аналогии с выражением (10) позволил получить полуэмпирическое реологическое уравнение для вязкоупругого каркаса в виде

$$\ln \tau = \ln \tau_0 - \alpha \left[\frac{\text{grad } P}{(\text{grad } P)_0} \right]^n \quad (4)$$

Очевидно, что показатель степени n определяется в зависимости от температуры, свойств пласта и других параметров месторождения нефти. Для большинства структурированных нефтей можно принять $n=6$. Предложенная реологическая модель (4) отличается по своей структуре от известных моделей, хотя в некотором приближении она имеет сходство с моделью Бингама. На рис. 3 представлена зависимость скорости фильтрации от градиента давления с использованием экспериментальных данных [4].

Уравнение скорости фильтрации (3) представлено следующей формулой

$$V = K_1(T) \left(1 - \exp\left(-\alpha_1(T) \left(\frac{z}{z_0}\right)^6\right)\right) x, \quad (5)$$

где $z = \text{grad } P$, $z_0 = (\text{grad } P)_0$, $(\text{grad } P) \Big|_{\tau = \tau_n} = (\text{grad } P)_0 = 1.4285 \times 10^{-4} + \frac{0.3928}{T}$, $n=6$,
 $\alpha_1 = 0.0445 \exp(-0.0262T)$, $K_1 = 3.01 \times 10^{-5} \exp(0.01824T)$.

Изменение эффективной вязкости аномальной нефти от градиента давления на основе экспериментальных данных определяется эмпирической формулой

$$\frac{\eta^* - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \exp(-30z^6) \quad (6)$$

где η_0, η_∞ – начальная ($\tau \leq \tau_0$) и конечная динамическая вязкость нефти ($\tau \gg \tau_0$) (рис.4).

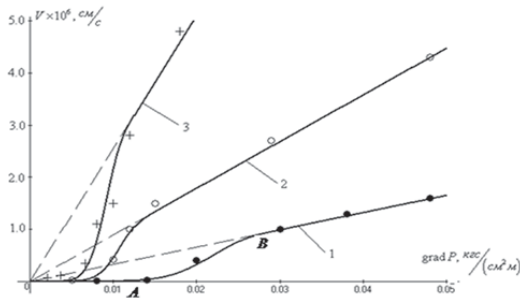


Рис.3. Изменение скорости фильтрации структурированных нефтей для различных температур: 1– $T=24^{\circ}\text{C}$; 2– $T=50^{\circ}\text{C}$; 3– $T=80^{\circ}\text{C}$.

Следует отметить, что нефти различных месторождений могут проявлять свойства, соответствующие различным реологическим моделям. Так, в работе [6] приведены экспериментальные исследования по реологии азербайджанской нефти Мурадханского месторождения с различным содержанием воды (содержание асфальтенов <3%).

Результаты этих исследований показали, что эти нефти в зависимости от содержания воды проявляют свойства степенных дилатантных неньютоновских жидкостей.

В частности, используя экспериментальные данные работы [6], получен ряд эмпирических выражений, описывающих реологические свойства данной нефти.

Зависимость касательного напряжения от градиента скорости сдвига предложена в виде

$$\tau = 12,5\dot{\gamma}^{1/2} \quad (7)$$

С использованием экспериментальных данных [10] получена зависимость вязкости от градиента скорости сдвига

$$\eta = \eta_0 \frac{\dot{\gamma}_0}{\dot{\gamma}} = \frac{20}{\dot{\gamma}} \quad (8)$$

и зависимость вязкости от содержания воды

$$\eta = (-11,6 + 0,6\varphi) \exp\left(\frac{2,8\varphi}{(\varphi - 100)^2}\right) - 7 \exp(-0,01(\varphi - 60)^2) \quad (9)$$

где φ - обводненность нефти в %.

В концентрированных дисперсных нефтяных системах, какими являются структурированные неньютоновские нефти с содержанием твердых частиц различного рода и природы (парафины, глина, песок), капель воды и частиц асфальто-смолистых соединений, на значение эффективной вязкости существенное влияние оказывает их концентрация. В зависимости от месторождения, нефти проявляют различные реологические свойства, которые, кроме перечисленных параметров, также зависят от структурообразования в дисперсной среде. В данной работе для различных нефтей приведены две реологические модели: (4) и (7), нося-

щие полуэмпирический характер и удовлетворительно описывающие экспериментальные данные.

Закключение. Реологические свойства аномальных нефтей формируются величиной объемной концентрации частиц, характером сил взаимодействия между частицами (молекулярные и гидродинамические силы) и структурой агрегатов.

REFERENCES

1. Akbarzade K., Hammami A., Xarrat A., Den Chjan, Allekson S., Krik D., Kabir Sh. Asphalteny: problemy i perspektivy // Nefteqazovoe Obozrenie. 2007. URL: <http://www.slb.ru/userfiles/file/Oilfield%20Review/2007/summer/3%20Asphaltenes.pdf>
Акбарзаде К., Хаммами А., Харрат А., Дэн Чжан, Аллексон С., Крик Д., Кабир Ш. Асфальтены: проблемы и перспективы // Нефтегазовое Обозрение. 2007. URL:
2. Barnes H.A. A review of the rheology of filled viscoelastic systems // Rheology Reviews. 2003. N 2. Pp.1–21
3. Matveenko V.I., Kirsanov S.V., Remizov S.V. Reologiya strukturirovannykh dispersnykh sistem // Vestnik Mosk. un-ta, ser. Khimiya. 2006. T.47. №6. S.393-412
Матвеев В.И., Кирсанов С.В., Ремизов С.В. Реология структурированных дисперсных систем // Вестник Моск. ун-та, сер. Химия. 2006. Т.47. №6. С.393-412
4. Devlikamov V.V., Xabibullin Z.A., Kabirov M.M. Anomalnye nefti. M.: Nedra, 1975.
Девликамов В.В., Хабибуллин З.А., Кабилов М.М. Аномальные нефти. М.: Недра, 1975.
5. De Souza Mendes P.R. Modeling the thixotropic behavior of structured fluids, J. Non-Newtonian Fluid Mech., 2009, Vol.164, Pp.66–75.
6. Kelbaliyev Q.I., Rasulov S.R., Taqiev D.B., Mustafayeva G.R. Mexanika i reoloqiya neftyanyx dispersnyx sistem. M.: Maska, 2017.
Келбалиев Г.И., Расулов С.Р., Тагиев Д.Б., Мустафаева Г.Р. Механика и реология нефтяных дисперсных систем. М.: Маска, 2017.
7. Rasulov S.R., Kelbaliyev Q.I., Rzaev Ab.G., Mustafayeva G.R., Orujev V.V. Uplotnenie neftyanoqo plasta v rezultate deformachii i osajdeniya razlichnyx primesey // Vestnik Azerbajinskoy injenernoy akademii, 2015, T.7, №4, S.101-111
Расулов С.Р., Келбалиев Г.И., Рзаев Аб.Г., Мустафаева Г.Р., Оруджев В.В. Уплотнение нефтяного пласта в результате деформации и осаждения различных примесей // Вестник Азербайджанской инженерной академии, 2015, Т.7, №4, С.101-111
8. Kelbaliyev G.I., Mustafayeva G.R., Suleymanov G.Z., Rasulov S.R. Ecological aspects of extraction process of organic solution from sewage by recycling // Herald of the Azerbaijan Engineering Academy, 2016, vol. 8, №2, P.111-120
9. Kelbaliyev Q.I., Rzaev Ab.Q., Rasulov S.R., Quseynova L.V. Modelirovanie filtrachii anomalnyx neftey v poristom plaste // Inj.-fiz. журн., 2013, Т.88, №2, С.296–302.
Келбалиев Г.И., Рзаев Аб.Г., Расулов С.Р., Гусейнова Л.В. Моделирование фильтрации аномальных нефтей в пористом пласте // Инж.-физ. журн., 2013, Т.88, №2, С.296–302.
10. Safarov H.M. Ob izuchenii prochessa obrazovaniya emulsiy v plaste i vozmozhnosti ix primeneniya dlya uvelicheniya koeffitsienta izvlecheniya nefti // Neftyanoe hozyaystvo, 2013, №1, S.86–89
Сафаров Н.М. Об изучении процесса образования эмульсий в пласте и возможности их применения для увеличения коэффициента извлечения нефти // Нефтяное хозяйство, 2013, №1, С.86–89.

STRUKTURLAŞDIRILMIŞ NEFTLİ DİSPERS SİSTEMLƏRİN REOLOJİ XASSƏLƏRİ

Q.I. KƏLBƏLİYEV, S.R. RƏSULOV, G.R. MUSTAFAYEVA, V.I. KƏRİMLİ

Müxtəlif dispers hissəciklərinə (asfaltənlər, bərk hissəciklər, damcılar və qabarcıqlara) malik olan qeyri-nyuton neftlərin strukturu və onların reoloji xassələri təhlil edilmişdir. Qeyri-nyuton neftlərin axımını əks etdirən reoloji modellər təklif olunur və təcrübi verilənlərlə müqayisə edilir.

Açar sözlər: qeyri-nyuton neft, reologiya, asfaltənlər, dispers sistem, yerdəyişmə gərginliyi.

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF STRUCTURED OIL DISPERSE SYSTEMS

Q.I. KELBALIYEV, S.R. RASULOV, G.R. MUSTAFAYEVA, V.I. KERIMLI

The structure non-Newtonian oils, containing various disperse particles (asphaltenes, firm particles, drops and bubbles) and their communication with rheological properties is analyzed. The rheological models describing current non-Newtonian oils offered and compared to experimental data.

Keywords: non-Newtonian oil, rheology, asphaltenes, disperse system, shear stress.
